

4419513

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **81106727.1**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 D 251/34, C 08 G 18/79**

(22) Anmeldetag: **28.08.81**

(30) Priorität: **09.09.80 DE 3033860**

(71) Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

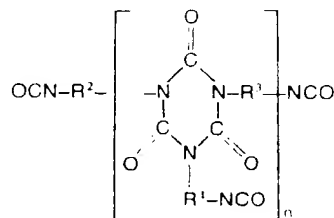
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.03.82**  
**Patentblatt 82/11**

(72) Erfinder: **Breidenbach, Peter, Dr., Maarweg 33, D-5000 Köln 41 (DE)**  
**Bock, Manfred, Dr., Haydnstrasse 18, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**  
**Pedain, Josef, Dr., Haferkamp 6, D-5000 Köln 80 (DE)**  
**Mennicken, Gerhard, Dr., Am Wasserturm 16, D-5090 Leverkusen 3 (DE)**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

(54) **Neue Isocyanato-isocyanurate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Isocyanatkomponente in Polyurethanlacken.**

(57) Die Erfindung betrifft Verbindungen oder Gemische von Verbindungen der Formel



in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen Hexamethylenrest oder einen Rest bedeuten, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan erhalten wird, wobei jedoch im statistischen Mittel mindestens 20 und höchstens 80% der genannten Reste für einen Hexamethylenrest stehen, und

n für eine ganze oder im statistischen Mittel gebrochene Zahl von 1 bis 7 steht, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen durch katalytische Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen eines aus Hexamethylen-diisocyanat und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-

methyl-cyclohexan im Molverhältnis 4:1 bis 1:4 bestehenden Gemischs, sowie die Verwendung der neuen Verbindungen bzw. Gemische von Verbindungen, gegebenenfalls in mit Blockierungsmitteln für Isocyanatgruppen blockierter Form, als Isocyanatkomponente in Polyurethanlacken.

**EP 0 047 452 A1**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT      5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen    Wr-by-kl-c

Neue Isocyanato-isocyanurate, ein Verfahren zu ihrer  
Herstellung, sowie ihre Verwendung als Isocyanat-  
komponente in Polyurethanlacken

---

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Isocyanat-  
gruppen aufweisende Isocyanurate auf Basis von Gemischen  
von Hexamethyldiisocyanat und 1-Isocyanato-3,3,5-tri-  
methyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiiso-  
cyanat, abgekürzt: IPDI), ein Verfahren zu ihrer Her-  
5 stellung durch katalytische Trimerisierung eines Ge-  
mischs der genannten Diisocyanate, sowie ihre Verwendung  
als Isocyanatkomponente - in Polyurethanlacken.

Die Herstellung von Isocyanatgruppen aufweisenden  
10 Isocyanuraten durch katalytische Trimerisierung eines  
Teils der Isocyanatgruppen von organischen Diiso-  
cyanaten ist aus zahlreichen Vorveröffentlichungen  
bekannt (vgl. z.B. GB-PS'en 809 809 oder 856 372,  
DE-PS 1 201 992, DE-OS'en 1 644 809, 1 670 667,  
15 2 616 415, 2 616 416, 2 644 684, 2 724 914, 2 726 749,  
2 806 731, US-PS'en 2 801 244, 3 394 111 oder EP-OS  
10589).

Le A 20 552 - Ausland

Die nach diesen Verfahren des Standes der Technik hergestellten, Isocyanatgruppen aufweisende Isocyanurate sind wertvolle Rohstoffe insbesondere zur Herstellung von Zweikomponenten-Polyurethanlacken, in denen sie vor-  
5 teilhaft als Isocyanatkomponente eingesetzt werden können. Die Isocyanato-Isocyanurate mit aromatisch gebundenen Isocyanuratgruppen eignen sich sehr gut zur Herstellung von Lacken mit hoher Härte und Elastizität, während die Isocyanatoisocyanurate mit aliphatisch oder  
10 cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen insbesondere zur Herstellung von wetter- und lichtbeständigen Lacken Einsatz finden. Die in den genannten Vorveröffentlichungen konkret beschriebenen Isocyanato-Isocyanurate mit aliphatisch bzw. cycloaliphatisch ge-  
15 bundenen Isocyanatgruppen sind jedoch noch mit dem Nachteil behaftet, daß sie nicht allen Forderungen der Praxis gleichzeitig gerecht werden. So sind beispielsweise die Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von aliphatischen Diisocyanaten wie z.B. Hexamethylen-  
20 diisocyanat für die an Umfang und Bedeutung immer mehr zunehmenden Anwendungsgebiete, in denen gute Löslichkeit in schwach polaren, physiologisch unbedenklichen Lösungsmitteln (z.B. Benzinfraktionen) gefordert wird, nicht immer geeignet, da zur Herstellung  
25 ihrer Lösungen höherpolare Lösungsmittel mitverwendet werden müssen, oder da die Verdünnbarkeit ihrer Lösungen mit den vorgenannten apolaren Lösungsmitteln begrenzt ist.

Zudem sind diese Isocyanato-Isocyanurate in aller Regel

Le A 20 552

flüssig (auch in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit Blockierungsmitteln) und aus diesem Grunde für die Anwendung in Pulverlacken nicht geeignet. Überdies zeigen Lacke, die mit diesen Polyisocyanaten hergestellt werden, meist nur geringe Anfangshärten, die ihre rasche Weiterverarbeitung erschweren.

Isocyanato-Isocyanurate, die durch Trimerisierung von cycloaliphatischen Diisocyanaten erhalten werden, zeigten zwar gute Löslichkeiten in schwach polaren Lösungsmitteln, benötigen aber zur Herstellung von Lösungen mit üblichen Verarbeitungsviskositäten wiederum erhebliche Mengen dieser Löser. Dieses schränkt deren Verwendbarkeit in Lösungsmittelarmen Systemen erheblich ein.

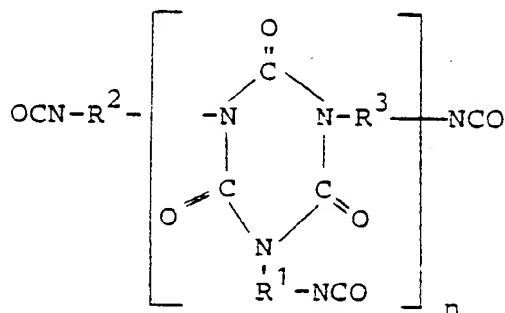
Die Produkte besitzen zwar Erweichungspunkte, die deutlich über Raumtemperatur liegen. Sie verleihen jedoch den mit ihnen hergestellten Beschichtungen eine gewisse Sprödigkeit und eingeschränkte Elastizität, die ihre Anwendungen besonders in Lacken, an die auch bei tiefen Temperaturen hohe Forderungen bezüglich ihrer Elastizität gestellt werden, einschränken.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß sich die nachstehend näher beschriebenen, erfindungsgemäßen Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und IPDI von allen in den genannten Vorveröffentlichungen konkret beschriebenen

Isocyanato-Isocyanuraten durch ihr günstiges Eigenschaftsbild vorteilhaft abheben. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Gemische lassen sich zu klaren, hochkonzentrierten und niedrigviskosen Lösungen in schwach polaren Lösungsmitteln lösen, die im Bedarfsfall mit den gleichen Lösungsmitteln beliebig weiterverdünnt werden können, ohne das Trübungen auftreten. Die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Gemischen hergestellten Lacke zeichnen sich darüber hinaus durch eine gute Härte und hervorragende Elastizität auch im Bereich tiefer Temperaturen der mit ihnen hergestellten Lacke aus.

Diese Beobachtung ist überraschend, obwohl in einigen der obengenannten Literaturstellen beispielsweise in GB-PS 809 809, oder den DE-OS'en 2 644 684, 2 724 914 oder 2 726 749 sich nach der Aufzählung lange Listen geeigneter aliphatischer bzw. cycloaliphatischer Diisocyanate auch der lapidare Hinweis findet, daß auch Gemische der genannten Isocyanate eingesetzt werden können. Aus diesem Hinweis allein konnte der Fachmann jedoch keinerlei Anregung entnehmen, dieser Liste ausgerechnet Hexamethylendiisocyanat und IPDI zu entnehmen, um aus diesen beiden Diisocyanaten Mischtrimerisate herzustellen. In der Tat findet sich in den genannten Vorveröffentlichungen keinerlei konkreter Hinweis, diese beiden Diisocyanate auszuwählen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen oder Gemische von Verbindungen der Formel



in welcher

5  $\text{R}^1, \text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen Hexamethylenrest oder einen Rest bedeuten, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan erhalten  
10 wird, wobei jedoch (im statistischen Mittel) mindestens 20 und höchstens 80 % der Reste  $\text{R}^1, \text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für einen Hexamethylenrest stehen, und

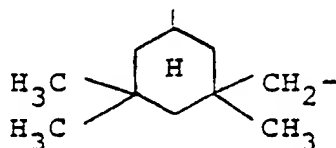
15  $n$  für eine ganze oder (im statistischen Mittel) gebrochene Zahl von 1 bis 7 steht.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Gemische durch Trimerisierung

eines Teils der Isocyanatgruppen eines aus aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanaten bestehenden Diisocyanatgemischs in Gegenwart von die Trimerisierung von Isocyanatgruppen beschleunigenden Katalysatoren, Abbruch  
5 der Trimerisierungsreaktion, sobald 10 - 60 % der ursprünglich vorliegenden Isocyanatgruppen trimerisiert sind, durch Desaktivierung des eingesetzten Katalysators durch Erhitzen des Reaktionsgemischs auf eine oberhalb der Zersetzungstemperatur des Katalysators  
10 liegende Temperatur und/oder durch Zugabe eines Katalysatorengifts, gegebenenfalls anschließende Entfernung des nicht-umgesetzten Isocyanat-Überschusses durch Dünnschichtdestillation, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus Hexamethylen-diisocyanat und 1-Iso-  
15 cyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan im Molverhältnis 4:1 bis 1:4 einsetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen  
20 bzw. Gemische, gegebenenfalls in mit Blockierungsmitteln für Isocyanatgruppen blockierter Form, als Isocyanatkomponente in Polyurethanlacken.

In obengenannter Formel haben die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und n die vorstehend genannte Bedeutung, wobei  
25 unter einem Rest, wie er durch Entfernen der Isocyanatgruppen aus 1-Iso-cyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan gewonnen wird, ein Rest der Struktur



zu verstehen ist, wobei im Falle des Vorliegens von  
mit diesem Rest verknüpften Isocyanatgruppen diese  
vorzugsweise direkt mit dem cycloaliphatischen Ring  
5 verknüpft sind.

Vorzugsweise haben die Reste

$R^1, R^2$  und  $R^3$  die genannte Bedeutung, wobei jedoch  
(im statistischen Mittel) mindestens  
ein Viertel und höchstens drei Viertel  
10 der genannten Reste für einen Hexa-  
methylenrest steht und

$n$  (im statistischen Mittel) für eine ganze  
oder gebrochene Zahl von 1 bis 5 steht.

Besonders bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen  
15 Verbindungen bzw. Gemische, für welche (im statistischen  
Mittel) mindestens ein Drittel und höchstens zwei  
Drittel der Reste  $R^1, R^2$  und  $R^3$  für einen Hexamethylen-  
rest steht und  $n$  (im statistischen Mittel) für eine  
ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 3, insbesondere  
1 bis 2 steht.

20 Wie gaschromatographische und/oder refraktometrische  
Untersuchungen der nach der erfindungsgemäßen Umset-  
zung wiedergewonnenen, nicht umgesetzten Diisocyanat-  
gemische zeigten, entspricht das Verhältnis der beiden  
Reste in den erfindungsgemäßen Verbindungen überraschen-

Le A 20 552



derweise dem Molverhältnis der Diisocyanate, die als Gemisch beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Dementsprechend werden beim erfindungsgemäßen Verfahren die genannten Diisocyanate in einem zwischen  
5 4:1 und 1:4, vorzugsweise zwischen 3:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 2:1 und 1:2 liegenden Molverhältnis eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Gemische stehen in Form ihrer Lösungen in überschüssigen monomeren Diisocyanaten klare, nahezu farblose und niedrigviskose  
10 Flüssigkeiten dar. Nach Entfernung der Diisocyanate durch an sich bekannte Methoden, wie etwa Dünnschichtdestillation, erhält man die Polymerisate als praktisch farblose Harze, deren Gehalt an Ausgangsdiisocyanaten  
15 unter 5 Gew.-%, vorzugsweise unter 2 Gew.-% liegt.

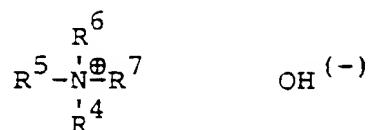
Die Konsistenz der Harze hängt vom Molverhältnis der Ausgangskomponenten ab. Im allgemeinen liegt der Schmelzpunkt fester Produkte unter 100°C und sinkt mit steigendem Anteil an Hexamethylen-diisocyanat (HDI). Produkte  
20 mit überwiegendem Anteil an HDI sind bei Raumtemperatur meistens flüssig.

Der NCO-Gehalt der erfindungsgemäßen Produkte hängt ebenfalls von deren Zusammensetzung ab und liegt im allgemeinen zwischen 12 und 22 Gew.-%, vorzugsweise  
25 zwischen 14 und 21 Gew.-%.

- Genauen Aufschluß über die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Gemische geben gel-chromatographische Untersuchungen. Danach stellen im allgemeinen einen Isocyanuratrium aufweisende Tri-
- 5 isocyanate ( $n = 1$ ) die Hauptkomponente der monomeren-freien Trimerisate dar. Je nach Umsetzungsgrad bei der Herstellung liegen daneben unterschiedliche Mengen an mehr als einen Isocyanuratrium aufweisenden Poly-isocyanaten ( $n = 2-7$ ) vor.
- 10 Ausgangsprodukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und IPDI.
- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Gemische der Ausgangsdiisocyanate in an sich bekannter Weise mit Hilfe von die Trimerisierung von
- 15 Isocyanatgruppen beschleunigenden Katalysatoren einer Trimerisierungsreaktion unterworfen.
- Als Katalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle an sich bekannten Trimerisierungskatalysatoren in Betracht. Als Beispiele für der-
- 20 artige Trimerisierungskatalysatoren seien genannt Phosphine, wie in der DE-OS 1 934 763 beschrieben, Alkali- oder Bleisalze gemäß GB-PS 809 809, Alkali-phenolate (GB-PS 1 391 066, 1 386 399), Kombina-
- 25 tionen aus Alkylenoxid und N,N'-Endoethylenpiperazin (DABCO) (DE-OS 2 644 684 und US-PS 3 211 703),

Aziridin (-derivate) in Kombination mit einem tertiären Amin (DE-OS 2 825 826).

Sehr gut geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren  
erweist sich die Verwendung quaternärer Ammonium-  
5 hydroxide der allgemeinen Formel



in welcher

10  $\text{R}^4$  für einen Alkylrest mit 1-20, vorzugsweise 4-12 Kohlenstoffatomen, einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7-10, vorzugsweise 7 Kohlenstoffatomen, oder einen gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4-10, vorzugsweise 5-6 Kohlenstoffatomen steht, von denen  
15 jeder mit Hydroxy- und/oder Hydroxyalkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann;

20  $\text{R}^5, \text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  für gleiche oder verschiedene Reste stehen und, gegebenenfalls Hydroxyl-substituierte Alkylreste mit 1-20, vorzugsweise 1-4 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei zwei der genannten Reste  $\text{R}^5, \text{R}^6$  oder  $\text{R}^7$  auch zusammen mit dem Stickstoffatom gegebenenfalls zusammen mit einem Sauerstoff- oder einem weiteren Stickstoff-Heteroatom einen heterocyclischen Ring

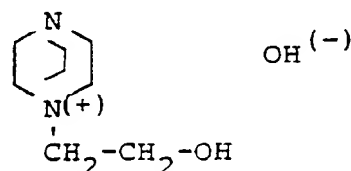
Le A 20 552

5 Ring mit 3-5 Kohlenstoffatomen bilden können, oder wobei die Reste  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  jeweils für Ethylenreste stehen, die zusammen mit dem quaternären Stickstoffatom und einem weiteren tertiären Stickstoffatom ein bicyclisches Triethylen-Diamin (DABCO) - Gerüst bilden können.

10 Bevorzugte quaternäre Ammoniumhydroxide sind solche der obengenannten Formel, wobei die Reste  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  die bereits genannte Bedeutung haben, jedoch mit der Maßgabe, daß mindestens einer der genannten Reste  
15 mindestens eine aliphatisch gebundene Hydroxylgruppe aufweist, die vorzugsweise in 2-Stellung zum quaternären Stickstoffatom angeordnet ist, wobei der Hydroxyl-substituierte Rest, bzw. die Hydroxyl-substituierten Reste außer den Hydroxyl-Substituenten auch beliebige andere Substituenten, insbesondere  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-Substituenten, aufweisen können.

20 Besonders bevorzugte quaternäre Ammoniumhydroxide sind solche der obengenannten Formel, in welchen die Reste  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  jeweils für Alkylreste der genannten Art und  $R^7$  einen Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylrest bedeuten, in welchem die Hydroxyl-  
25 gruppe vorzugsweise in 2-Stellung zum quaternären Stickstoffatom angeordnet ist.

Beispiele geeigneter quaternärer Ammoniumhydroxide sind Tetramethyl-, Tetraethyl-, Trimethylstearyl-, Dimethyl-ethyl-cyclohexyl-ammoniumhydroxid, N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxyethyl)-, N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)-, N,N,N-Trimethyl-(2-hydroxybutyl)-ammoniumhydroxid, N,N-Dimethyl-N-dodecyl-N-(2-hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid, N-(2-Hydroxyethyl)-N,N-dimethyl-N-(2,2'-dihydroxymethylbutyl)-ammoniumhydroxid, N-Methyl-2-hydroxyethyl-morpholiniumhydroxid, N-Methyl-N-(2-hydroxypropyl)-pyrrolidiniumhydroxid, N-Dodecyl-tris-N-(2-hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid, Tetra-(2-hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid, sowie die Verbindungen der Formel



15 die das Monoaddukt von Ethylenoxid und Wasser an DABCO darstellt.

Die bevorzugt einzusetzenden quaternären Ammoniumhydroxide gestatten eine lösungsmittelfreie Trimerisierung der erfindungsgemäß einzusetzenden Diisocyanatgemische, die in guter Ausbeute unter leicht kontrollierbaren Reaktionsbedingungen (sofortiger Beginn der Trimerisierung bei Katalysatorzugabe) zu kaum gefärbten Produkten führt. Zudem sind die verwendeten Katalysatoren thermolabil, so daß bei

Le A 20 552

Überschreitung gewisser Grenztemperaturen eine selbstständige Desaktivierung eintritt. Dadurch kann die Trimerisierungsreaktion ohne oder mit nur geringen Mengen eines Abstoppers nach dem Stand der Technik beendet werden, was den Vorteil hat, daß im Verfahrensprodukt keine Trübungen auftreten.

Die Trimerisierungskatalysatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,0001-5, vorzugsweise 0,001-2 Gew.-%, bezogen auf Diisocyanatgemisch, eingesetzt.

Bei Verwendung von quaternären Ammoniumhydroxiden als Katalysatoren werden diese im allgemeinen in einer Menge von 0,0001-2, vorzugsweise 0,001-1 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Diisocyanatgemisch, eingesetzt.

Bei Verwendung von quaternären Ammoniumhydroxiden als Katalysatoren werden diese vorzugsweise in geeigneten Lösungsmitteln gelöster Form eingesetzt. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Toluol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder auch Mischungen davon, die in Mengen von maximal 5 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Isocyanatgemisch, eingesetzt werden, und im Anschluß an die Umsetzung, gegebenenfalls zusammen mit den überschüssigen Diisocyanaten, destillativ entfernt werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind jedoch Lösungsmittel mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, speziell Alkohole wie Ethanol, Propanol, Butanole, 2-Ethylhexanol, die beim Eintragen in das zu trimerisierende

Gemisch der Diisocyanate zu Carbamidsäurederivaten abreagieren können und im Produkt verbleiben.

Die Mitverwendung größerer Mengen an Lösungsmitteln, die im Anschluß an die Umsetzung destillativ entfernt werden können, ist erfindungsgemäß weniger bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 20-120, vorzugsweise 40-100°C durchgeführt.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft beschrieben: Eine Mischung aus Hexamethyldiisocyanat und IPDI wird unter Inertgas (dessen Mitverwendung nicht unbedingt erforderlich ist) auf eine Temperatur im Bereich von 20-90°C, beispielsweise 50°C gebracht. In die Reaktionslösung trägt man die bevorzugt einzusetzende Lösung des quaternären Ammoniumhydroxid-Katalysators ein, worauf augenblicklich die Trimerisierung beginnt. Die Temperatur steigt dabei auf 60-120°C an und kann durch geeignete Maßnahmen, bei Reaktionsbeginn bevorzugt durch Kühlung, bei Nachlassen der exothermen Reaktion durch Heizen, bei einem konstanten Wert, beispielsweise 80°C gehalten werden. Je nach Katalysatormenge und/oder Reaktionstemperatur erreicht der Ansatz in 0,5-5 Stunden den gewünschten NCO-Wert (im allgemeinen bis zu einem Verbrauch von 10-60 %, vorzugsweise 10-40 % der im Anfangsgemisch enthaltenen NCO-Gruppen). Die Trimerisierungsreaktion

bricht dann, bevorzugt bei Reaktionstemperaturen oberhalb 75°C, durch thermische Desaktivierung des Katalysators von selbst ab, oder kann durch Zugabe eines Abstoppers, wie z.B. Säuren oder Säurederivate (Perfluorbutansulfonsäure, Benzoessäure, Benzoylchlorid, Ameisensäure, 2-Ethylhexansäure), besser aber durch kurzzeitiges Erhitzen auf Temperaturen auf 80-120°C unterbrochen werden. Danach wird vorzugsweise die Trimerisatlösung im Hochvakuum, vorzugsweise im Dünnschichtverdampfer, von überschüssigen Monomeren befreit und man erhält als Destillationsrückstand die erfindungsgemäßen Trimerisate.

Ausschlaggebend für die Qualität der Endprodukte (Viskosität und Farbe) ist der schonende Verlauf der Trimerisierung. Die Katalysatormenge wird deshalb so gewählt, daß der NCO-Gehalt nicht zu schnell erreicht wird. Darum kann es zweckmäßig sein, die Trimerisierung - wie oben beschrieben - nur mit einem Teil der Katalysatormenge zu initiieren, nach Erreichen eines ersten Temperaturmaximums bei dieser Temperatur nachzurühren, bis die Reaktion abklingt, um dann weitere Katalysatorlösung, mit dem Erfolg erneuter Temperaturzunahme, zuzugeben. Ist der gewünschte NCO-Gehalt der Trimerisatlösung zu diesem Zeitpunkt noch nicht erreicht, läßt sich nach der gleichen Methode, bei Verwendung thermolabiler Katalysatoren bevorzugt im Bereich von deren spezifischer Zersetzungstemperatur, der Endpunkt einstellen. Selbstverständlich kann dieses Verfahren auch



kontinuierlich, etwa in einer Rührkesselkaskade, durchgeführt werden.

- Überraschenderweise zeigt sich bei Verwendung der erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden, Hydroxylgruppen  
5 enthaltenden quaternären Ammoniumhydroxide ein Effekt, der - vor allem bei kontinuierlicher Verfahrensweise - eine erhebliche Vereinfachung bedingt: selbst bei Reaktionstemperaturen unterhalb 100°C, also relativ schonenden Reaktionsbedingungen, zeigen gaschromatographische  
10 und/oder refraktometrische Untersuchungen der wiedergewonnenen Monomeren, daß der Anteil der einzelnen Komponenten gegenüber dem Ausgangsgemisch unverändert ist, also dem Molverhältnis der Diisocyanate entsprechend eine stöchiometrische Reaktion stattgefunden hat. Daraus folgt, daß die wiedergewonnenen  
15 Diisocyanate direkt, d.h. ohne aufwendige Analytik und evtl. Korrektur der Zusammensetzung des Diisocyanatgemisches, zur erneuten Verwendung eingesetzt werden können.
- 20 Wie gelchromatographische Untersuchungen der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte, d.h. der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Gemische zeigten, stellen diese ganz überwiegend echte Mischtrimerisate entsprechend der oben angegebenen allgemeinen Formel und nicht etwa Gemische  
25 aus HDI- und IPDI-Trimerisaten dar, so daß völlig ausgeschlossen werden kann, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Gemischen um Gemische von Verbindungen handelt, für welche jeweils  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  für gleiche Reste stehen.

Andererseits kann selbstverständlich das Vorliegen derartiger "Homotrimerisate" in untergeordneten Mengen nicht ausgeschlossen werden. Die Angabe, daß die Kohlenwasserstoffreste des HDI bzw. IPDI in den erfindungsgemäßen Verbindungen "im statistischen Mittel" innerhalb der angegebenen Grenzen liegt, bedeutet daher, daß in den erfindungsgemäßen Gemischen eine Mindest- bzw. Höchstmenge an Hexamethylen-diisocyanat zusammen mit IPDI in trimerisierter Form vorliegt und zwar vorwiegend in Form echter Mischtrimerisate.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Gemische stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Polyadditionsverfahren, insbesondere zur Herstellung von Ein- oder Zwei-Komponenten-Polyurethanlacken, sowie in mit an sich bekannten Blockierungsmitteln blockierter Form wertvolle Ausgangsmaterialien für Zweikomponenten-Polyurethan-Einbrennlacke dar.

Bevorzugte Reaktionspartner für die erfindungsgemäßen, gegebenenfalls in blockierter Form vorliegenden Verbindungen bzw. Gemische bei der Herstellung von Polyurethanlacken sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyhydroxypolyester und -ether, Polyhydroxypolyacrylate, Polycarbonsäuren und gegebenenfalls niedermolekulare, mehrwertige Alkohole. Auch Polyamine, insbesondere in blockierter Form als Polyketimine oder Oxazolidine sind brauchbare Reaktionspartner für die erfindungsgemäßen Mischpolymerisate.

Die Mengenverhältnisse werden im allgemeinen so gewählt, daß auf eine, gegebenenfalls blockierte, Isocyanatgruppe 0,8-3, vorzugsweise 0,9-1,1 Hydroxy-, Amino- und/oder Carboxylgruppen entfallen.

- 5 Zur Beschleunigung der Aushärtung können in bekannter Weise die in der Isocyanatchemie üblichen Katalysatoren verwendet werden, wie z.B. tert. Amine wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin, Benzyldimethylamin, N,N-Endoethylenpiperazin, N-Methylpiperidin, Pentamethyl-
- 10 diethylentriamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, N,N'-Dimethylpiperazin usw., Metallsalze wie Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid, Zink-2-ethylcaproat, Zinn(II)-ethylcaproat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat, Molybdänglykolat, usw.
- 15 Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Gemische in Einbrennlacken werden deren NCO-Gruppen ganz oder teilweise in bekannter Weise blockiert. Hierzu wird das Polyisocyanat mit einem geeigneten Blockierungsmittel, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators (s.o.) umgesetzt.
- 20

- Geeignete Blockierungsmittel sind beispielsweise Monophenole (Phenol, Kresole), tertiäre Alkohole (t.-Butanol, Dimethylphenylcarbonol), leicht Enole bildende
- 25 Verbindungen (Acetessigester, Malonsäurederivate), sekundäre, aromatische Amine (N-Methylanilin, N-Phenyl-

xylidin), Imide (Succinimid), Lactame ( $\epsilon$ -Caprolactam,  $\gamma$ -Valerolactam), Oxime (Butanonoxim, Cyclohexanonoxim), Mercaptane (Methylmercaptan, Ethylmercaptan), Triazole (1H-1,2,4-triazol).

- 5 Zur Herstellung der Lackbindemittel werden beispielsweise gegebenenfalls blockiertes Polyisocyanat, polyfunktionelle Reaktionspartner, Katalysator und gegebenenfalls die üblichen Zusätze, wie z.B. Pigmente, Füll- und Farbstoffe und Verlaufmittel miteinander auf einem üblichen Mischaggregat, wie z.B. auf einer Sandmühle  
10 entweder mit oder ohne Lösungs- und Verdünnungsmittel gut vermischt und homogenisiert.

- Die Anstrich- und Überzugsmittel können in Lösung oder aus der Schmelze oder in fester Form nach den üblichen  
15 Methoden wie z.B. Streichen, Rollen, Gießen, Spritzen, dem Wirbelsinterverfahren oder dem elektrostatischen Pulversprühverfahren auf den zu beschichtenden Gegenstand aufgebracht werden.

- Bei Verwendung blockierter Polyisocyanate in Pulverlacken, die bevorzugt nach dem elektrostatischen Pulversprühverfahren aufgebracht werden, war es bisher nicht möglich, ausschließlich durch Isocyanuratgruppenbildung modifiziertes HDI als Pulverlackhärter einzusetzen:  
20 bei Blockierung reiner HDI-Trimerisate mit  $\epsilon$ -Caprolactam in stöchiometrischen Mengen erhält man unabhängig vom Trimerisierungsgrad und unabhängig davon,  
25

ob überschüssige Monomere zuvor in einem zusätzlichen Arbeitsgang, etwa durch Dünnschichtdestillation, entfernt werden, bei Raumtemperatur flüssige oder klebrige Produkte, die aufgrund ihres niedrigen Erweichungspunktes als Pulverlackhärter nicht geeignet sind (Vergleichsbeispiele 13, 14). In Form von blockierten Mischtrimerisaten mit cycloaliphatischen Diisocyanaten läßt sich jedoch HDI, über dessen Anteil im Mischtrimerisat z.B. die Elastizität der ausgehärteten Lacke gezielt zu beeinflussen ist, ohne weiteres als Komponente in Pulverlackhärttern verwenden: mit  $\epsilon$ -Caprolactam blockierte HCI/IPDI-Mischtrimerisate z.B. sind aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes gut zu zerkleinern und bleiben über Wochen rieselfähig (Beispiele 10-12). Ein vergleichsweise mit  $\epsilon$ -Caprolactam blockiertes Trimerisatgemisch aus HDI-Trimerisat und IPDI-Trimerisat (Beispiel 15) zeigt im Gegensatz zu einem Mischtrimerisat gleicher Bruttozusammensetzung einen deutlich geringeren Schmelzbereich. Das gemahlene Produkt verklebt bei Lagerung bei 40°C vollständig.

Die monomerenarmen Mischtrimerisate der erfindungsgemäßen Art besitzen eine sehr gute Löslichkeit und Verdünnbarkeit in für Lackanwendungen üblichen Lösungsmitteln wie Ethylglykolacetat, Ethylglykolacetat/Xylol 1:1, Essigsäureethylester, -butylester, sowie generell in Aromaten und benzinreichen Gemischen der vorgenannten Lösungsmittel. Selbst hoch-

konzentrierte Lösungen zeigen dabei niedrige Viskositäten. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist auch darin zu sehen, daß die Eigenschaften der Verfahrensprodukte auf einfache  
5 Weise durch geeignete Wahl des Molverhältnisses der Ausgangsdiisocyanate dem gewünschten Anwendungszweck optimal angepaßt werden können. Der wesentliche Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Gemische ist darin zu sehen, daß in ihnen weitgehend die Vor-  
10 teile der rein aliphatischen Trimerisate (hohe Elastizität und Schlagfestigkeit der mit ihnen hergestellten Lacke) mit den Vorteilen der bekannten IPDI-Trimerisate (gute Löslichkeit im apolaren Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen, gute Härte der Lackfilme)  
15 nicht jedoch die obengenannten Nachteile kombiniert sind.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung. Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente.

20 In den nachfolgenden Beispielen werden folgende Katalysatorlösungen eingesetzt:

Katalysator A: N-Dodecyl-N,N-dimethyl-N-(2-hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid, hergestellt durch Ethoxylierung von N-Dodecyl-  
25 N,N-dimethylamin ("Domin") und verdünnt auf eine ca. 5 % Lösung mit 2-Ethylhexanol/Ethanol 8:1

Le A 20 552

Katalysator B: N-(2-hydroxyethyl)-N,N-dimethyl-N-(2,2-dihydroxymethyl-butyl)-ammoniumhydroxid, verdünnt auf eine ca. 10 % Lösung mit 2-Ethylhexanol

5 Katalysator C: N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid

I verdünnt auf eine ca. 2 % Lösung in 2-Ethylhexanol/Ethanol 8:1

10 II verdünnt auf eine ca. 2 % Lösung in Dimethylformamid/Ethanol 8:1

III verdünnt auf eine ca. 6 % Lösung in Dimethylformamid/Ethanol 4:1

Katalysator D: N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)-ammoniumhydroxid

15 I verdünnt auf eine ca. 3 % Lösung in 2-Ethylhexanol/Ethanol 8:1

II verdünnt auf eine ca. 6 % Lösung in Ethylhexanol/n-Propanol 8:1

Le A 20 552

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 4704 g (28 Mol) Hexamethylen-diisocyanat und 1554 g (7 Mol) Isophorondiisocyanat wird bei 65°C mit 100 ml Katalysator A versetzt. Die Reaktion verläuft  
5 sofort exotherm und wird durch Kühlung 10 Minuten bei 80°C gehalten. Nach Entfernung der Kühlung steigt die Temperatur auf 96°C an. Nach weiteren 15 Minuten sinkt die Temperatur und wird durch Heizen bei 80°C gehalten. Nach insgesamt 1 Stunde ist der Katalysator deaktiviert.  
10 Der NCO-Gehalt des Gemisches ist dann konstant und beträgt 39,9 %. Das durch Dünnschichtdestillation von monomeren Diisocyanaten fast vollständig befreite Produkt (Restgehalt an HDI: 0,25 %, Restgehalt an IPDI: 0,37 %) hat eine geringe gelbliche Eigenfarbe, einen  
15 NCO-Gehalt von 19,8 % und eine Viskosität von 5320 mPas (23°C).

Beispiel 2

3360 g (20 Mol) HDI und 2220 g (10 Mol) IPDI werden bei 65°C mit 100 ml Katalysatorlösung A versetzt, wobei  
20 die Temperatur langsam auf 82°C ansteigt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion beträgt der NCO-Gehalt des Gemisches 38,5 %. Erneute Zugabe von 30 ml Katalysatorlösung bei 80°C bewirkt einen Temperaturanstieg auf 98°C. Nach insgesamt 140 Minuten Reaktionszeit zeigt der Katalysator keine Wirksamkeit mehr, der  
25 NCO-Gehalt ist auf 33,1 % gesunken. Das Isocyanatge-



5      misch wird durch Dünnschichtdestillation von Monomeren befreit und 90 % in Ethylglykolacetat/Xylol 1:1 gelöst. Die praktisch farblose Lösung besitzt einen NCO-Gehalt von 16,6 % und eine Viskosität von 2780 mPas (23°C).

#### Beispiel 3

444 g (2 Mol) IPDI und 672 g (4 Mol) HDI werden bei 80°C mit 20 ml Katalysatorlösung B versetzt. Die Reaktion verläuft sofort exotherm und wird durch gelegentliche Kühlung bei 90°C gehalten. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 1 ml Abstopperlösung (bestehend aus 1 ml Perfluorbutansulfonsäure in 2 ml Dimethylformamid) unterbrochen. Das Gemisch besitzt dann einen NCO-Gehalt von 33,6 %. Durch Dünnschichtdestillation erhält man ein schwach gelbes Harz, das als praktisch farblose Lösung (90 %) in Ethylglykolacetat/Xylol (1:1) einen NCO-Gehalt von 16,5 % besitzt.

#### Beispiel 4

20      1776 g (8 Mol) IPDI und 2688 g (16 Mol) HDI werden bei 60°C mit 120 ml Katalysatorlösung C I versetzt. Die Trimerisierung verläuft sofort exotherm, die Reaktionsmischung hat nach ca. 10 Minuten 75°C erreicht. Nach weiteren 15 Minuten beträgt die Temperatur 73°C. Die Reaktion wird bei einem NCO-Gehalt

25

Le A 20 552

von 35,7 % durch Zugabe einer Lösung von 2 ml Perfluorbutansulfonsäure in 4 ml Dimethylformamid unterbrochen. Durch Dünnschichtdestillation gewinnt man das Mischtrimerisat in Form eines nahezu farblosen Harzes mit  
5 einem Monomergehalt von 0,11 % HDI und 0,13 % IPDI. Als 90 % Lösung in Ethylglykolacetat/Xylol 1:1 besitzt das Harz einen NCO-Gehalt von 17,2 % und eine Viskosität von 1350 mPas (23°C).

#### Beispiel 5

- 10 Eine Mischung aus 2520 g (15 Mol) HDI und 3330 g (15 Mol) Isophorondiisocyanat wird bei 70°C einmal mit 100, dann mit 40 ml Katalysatorlösung A versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf maximal 103°C an. Nach 140 Minuten Reaktionszeit beträgt der NCO-Gehalt der Lösung 30,8 %.
- 15 Das durch Dünnschichtdestillation gewonnene Harz wird 80 % in Ethylglykolacetat/Xylol 1:1 gelöst. Die nahezu farblose Lösung besitzt einen NCO-Gehalt von 13,8 % und eine Viskosität von 1440 mPas (23°C). Der Gehalt an freiem HDI beträgt 0,17 %, an freiem IPDI 0,27 %
- 20 (beide Werte bezogen auf Lösung).

#### Beispiel 6

- 1344 g (8 Mol) HDI und 3552 g (16 Mol) IPDI werden bei 65°C vorgelegt. 140 ml Katalysatorlösung A werden portionsweise so zugegeben, daß die Temperatur  
25 der Lösung zu keinem Zeitpunkt 85°C überschreitet. Danach wird die Reaktionsmischung auf 90°C aufgeheizt

und 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Der NCO-Gehalt der Lösung beträgt 31,5 %. Das Harz wird durch Dünnschichtdestillation von Diisocyanaten befreit und 80 % in Ethylglykolacetat/Xylol 1:1 gelöst.

5 NCO-Gehalt: 13,0 %  
 $n^{23}$ : 930 mPas

#### Beispiel 7

3552 g (16 Mol) IPDI und 1344 g (8 Mol) HDI werden bei 60°C mit 120 ml Katalysatorlösung C II versetzt.  
10 Die Temperatur des Gemisches steigt innerhalb von 15 Minuten auf 74°C, um dann langsam wieder abzufallen. Nach insgesamt 40 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe einer Lösung von 2 ml Perfluorbutansulfonsäure in 4 ml Dimethylformamid abgestoppt und das  
15 Rohprodukt einer Dünnschichtdestillation unterworfen. Man erhält ein nahezu farbloses Harz mit einem NCO-Gehalt von 13,8 % und einer Viskosität von 1040 mPas (23°C).

#### Beispiel 8

20 888 g (4 Mol) IPDI und 336 g (2 Mol) HDI werden bei 70°C mit 40 ml Katalysatorlösung C III versetzt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt langsam an und wird anfangs durch gelegentliche Kühlung, dann durch Heizen bei 80°C gehalten. Nach 50 Minuten wird  
25 die Reaktion durch Zugabe einer Lösung von 0,5 ml Perfluorbutansulfonsäure in 1 ml Dimethylformamid

Le A 20 552

abgestoppt, der NCO-Gehalt beträgt dann 33,2 %. Das durch Dünnschichtdestillation isolierte Produkt wird 80 % in Ethylglykolacetat/Xylol 1:1 gelöst. Das praktisch farblose Produkt besitzt einen NCO-Gehalt von 13,5 %, eine Viskosität von 620 mPas (23°C), der Gehalt an HDI beträgt 0,16 %, der Gehalt an IPDI 0,32 %.

#### Beispiel 9

Zu einem Gemisch von 840 g (5 Mol) HDI und 4440 g (20 Mol) IPDI werden bei 70°C 130 ml Katalysatorlösung A in zwei Portionen zugegeben. Nach der sofort einsetzenden exothermen Reaktion wird die Temperatur anfangs durch Kühlung, nach Abklingen der exothermen Reaktion durch Heizen bei 80°C gehalten. Nach 2 Stunden Reaktionszeit beträgt der NCO-Gehalt des Gemisches 30,8 %. Durch 15 Minuten Erhitzen auf 90°C werden Reste noch aktiven Katalysators zerstört, der NCO-Gehalt beträgt dann 30,2 %. Das durch Dünnschichtdestillation gewonnene monomerenarme Produkt besitzt als 80 % Lösung in Ethylglykolacetat/Xylol 1:1 einen NCO-Gehalt von 16,6 % und eine Viskosität von 3780 mPas (23°C).

#### Beispiel 10

336 g (2 Mol) HDI und 444 g (2 Mol) IPDI werden bei 80°C mit insgesamt 40 ml Katalysatorlösung D I bis zu

einem NCO-Gehalt von 16,8 % trimerisiert. Das Trimerisat wird bei 90-140°C mit 352 g  $\epsilon$ -Caprolactam umgesetzt. Das verkappte Trimerisat schmilzt bei 75-81°C und hat einen blockierten NCO-Gehalt von  
5 11,6 %. Das gemahlene Produkt bleibt bei Lagerung bei 40°C nach 3 Wochen noch rieselfähig.

#### Beispiel 11

168 g (1 Mol) HDI und 444 g (2 Mol) IPDI werden bei 60°C mit 25 ml Katalysatorlösung D II versetzt. Die  
10 Reaktion startet sofort exotherm, und wird durch gelegentliches Kühlen bei 80°C gehalten. Nach Beendigung der exothermen Reaktion werden erneut 9 ml Katalysatorlösung zugegeben und das Gemisch - anfangs durch Kühlung, später durch Heizen - bei 80°C  
15 gehalten, bis der NCO-Gehalt konstant ist. Er beträgt dann 20,0 %.

Das Gemisch wird dann auf 100°C erhitzt. Man läßt 330 g geschmolzenes  $\epsilon$ -Caprolactam unter Rühren so zuge-  
tropft, daß die Temperatur des Gemisches allmählich  
20 bis 140°C steigt. Nach vollständiger Reaktion läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Man erhält einen spröden, gut zu zerkleinernden Feststoff, der bei 92-96°C schmilzt. Der NCO-Gehalt beträgt 0 %, der Gehalt an blockierten Isocyanat-Gruppen (berechnet  
25 als NCO) 13 %.

Le A 20 552

Beispiel 12

500 g (2,98 Mol) Hexamethylen-diisocyanat und 500 g  
(2,25 Mol) Isophorondiisocyanat werden bei 60°C mit  
40 ml Katalysatorlösung D I versetzt. Die Reaktion  
5 startet sofort exotherm, der Ansatz erreicht eine  
Temperatur von 86°C. Man läßt die Temperatur auf  
80°C absinken und hält diese Temperatur durch Heizen.  
Nach insgesamt 2 Stunden liegt der NCO-Gehalt bei  
31,5 %. Nach erneuter Katalysatorzugabe (25 ml) er-  
10 reicht der Ansatz in weiteren 7 Stunden bei 80°C einen  
konstanten NCO-Gehalt von 16,2 %. Der Gehalt an freiem  
HDI beträgt 6,3 %, der Gehalt an freiem IPDI ca. 6,8 %.

Die Blockierung mit 436 g  $\epsilon$ -Caprolactan bei 100-140°C  
ergibt einen spröden Feststoff mit einem Schmelzpunkt  
15 von 72-78°C. Der Gehalt an blockierten Isocyanat-  
Gruppen beträgt 11,3 %. Der gemahlene Feststoff  
bleibt bei Lagerung bei 40°C über Wochen rieselfähig.

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

1008 g (6 Mol) HDI werden bei 80°C mit insgesamt  
20 13 ml Katalysatorlösung D II bis zu einem NCO-Ge-  
halt von 25,5 % trimerisiert und bei 100-130°C mit  
692 g  $\epsilon$ -Caprolactam blockiert. Das abgekühlte Pro-  
dukt ist klebrig und kann nicht durch Mahlen zer-  
kleinert werden.

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

504 g (3 Mol) HDI werden bei 80°C mit 9 ml Katalysator-  
lösung D II bis zu einem NCO-Gehalt von 30,0 % trimeri-  
siert und durch Dünnschichtdestillation von Monomeren  
5 befreit (Restmonomergehalt: 0,35 %). Der NCO-Gehalt  
beträgt dann 19,5 %.

Das Produkt wird bei 100-130°C mit der stöchiometrischen  
Menge  $\epsilon$ -Caprolactam blockiert. Man erhält ein bei Raum-  
temperatur klebriges Produkt, das nicht als Pulverlack-  
10 vernetzer verwendet werden kann.

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

93,7 g monomerenfreies HDI-Trimerisat, 93,2 g monomeren-  
freies IPDI-Trimerisat, 6,3 g HDI und 6,8 g IPDI (ent-  
sprechend der Zusammensetzung des in Beispiel 12 er-  
haltenen Trimerisats) werden bei 100°C homogenisiert.  
15 Der NCO-Gehalt des Gemisches beträgt 20,2 %. Nach  
Blockierung mit 109 g  $\epsilon$ -Caprolactam bei 100-140°C er-  
hält man einen Feststoff, der bei 58-65°C schmilzt.  
Das gemahlene Produkt verklebt bei Lagerung bei 40°C  
20 vollständig.

Beispiel 16 (Vergleichsbeispiel)

Dieses Vergleichsbeispiel zeigt, in wie weit Elasti-  
zität, Schlagfestigkeit und Härte von Lacken bei gleich-

bleibender Polyolkomponente durch Anwendung der erfindungsgemäßen Mischtrimerisate verändert werden können. Dazu wurden aus folgenden Ausgangskomponenten die nachstehend aufgeführten Mischungen (Angaben in  
5 Gewichtsteilen, NCO : OH = 1:1) hergestellt:

1. Mischtrimerisat HDI/IPDI (Molverhältnis 2:1) nach Beispiel 4
2. Mischtrimerisat HDI/IPDI (Molverhältnis 1:2) nach Beispiel 8
- 10 3. IPDI-Trimerisat, 70 % in Ethylglykolacetat/Xylol 1:1, NCO-Gehalt: 11,5 %, Gehalt an freiem IPDI: <0,7 %

Löser: Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Ethylglykolacetat, Xylol, Butylacetat

- 15 Hydroxylkomponente: Polyester aus Adipinsäure, Hexandiol und Diphenylcarbonat, OH-Gehalt: 6 Gew.-%

Katalysator: DABCO, 10 % gelöst in Ethylglykolacetat (0,5 % Katalysator, bezogen auf Festharz der Abmischung).  
20



Abmischung	A	B	C
Zusammensetzung			
1	86	-	-
2	-	107	-
3	-	-	129
Löser	108	113	88
Polyester	100	100	100
Katalysator	8,8	9,3	9,5

An daraus hergestellten (ca. 40 µm Trockenfilm, Spritzapplikation, Aushärtung 14 Tage bei 23°C) wurde nach deren vollständiger Aushärtung bestimmt:

- 5 a) Pendelhärte (nach König; DIN 53 157) in sec  
 b) Elastizität (DIN 53 156) in mm  
 c) Schlagfestigkeit (ASTM D 779-69) in inch x pound

Folgende Werte wurden bestimmt:

Film	A	B	C
a	74	28	174
b	9,5	9,2	6,9
c	80	80	10

- 10 Die Ergebnisse zeigen, daß Filme aus den erfindungsge-  
 mäßigen Mischtrimerisaten eine deutlich verbesserte  
 Elastizität und Schlagfestigkeit besitzen. Weiterhin  
 sieht man, daß allein durch Wahl der Zusammensetzung  
 der erfindungsgemäßen Polyisocyanate bei sonst gleich-  
 15 bleibend guten, bzw. verbesserten Eigenschaften die

Le A 20 552

Härte daraus hergestellter Filme in weiten Grenzen variiert und dem jeweiligen Anwendungszweck optimal angepaßt werden kann.

Beispiel 17

- 5 Dieses Beispiel zeigt, wie die Eigenschaften eines Alkydharzlackes durch Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyisocyanats verbessert werden können.

- 10 Dazu wird ein handelsübliches Alkydharz auf Basis von Sojafettsäure (Öllänge ca. 48 % berechnet auf Triglycerid) 50 % in Benzin gelöst und mit Titan-  
dioxid pigmentiert (65 % bezogen auf Bindemittel).

- 15 Die Verbesserung der Filmeigenschaften erfolgte durch Zugabe eines Mischtrimerisats nach Beispiel 5, das mit Benzin auf eine 40 % Lösung verdünnt war (8 % Polyisocyanat, bezogen auf festes Alkydharz). Danach wurde mit Benzin auf Verarbeitungviskosität verdünnt. Die Eigenschaften der Abmischungen, bzw. daraus hergestellter Filme gibt die folgende Tabelle wieder:

Le A 20 552

Alkydharz-Lack ohne      mit Polyisocyanatzusatz

Le A 20 552

Verarbeitungszeit <sup>1)</sup>	unbegrenzt	1 Arbeitstag
Pendelhärte nach 16 Stunden <sup>2)</sup>	15 sec	20-30 sec
Abklebbarkeit nach 16 Stunden <sup>3)</sup>	schlecht	sehr gut
Nagelhärte nach 16 Stunden	schlecht	gut
Benzinfestigkeit	schlecht	mittel
Überspritzbarkeit <sup>4)</sup>	schlecht	gut
Pendelhärte nach 30 Tagen <sup>2)</sup>	ca. 70 sec	ca. 100 sec
Glanz	sehr gut	sehr gut

- 1) Auslaufzeit nach DIN 53 211 im DIN-Becher 4 mm, Anstieg von 20 sec auf 35 sec
- 2) Aushärtung bei 23°C, Bestimmung der Dämpfungsdauer nach König (DIN 53 157)
- 3) Prüfung mit Tesakreppband 321, angedrückt mit ca. 500 g, nach 15 Minuten entfernt, Abdruck 30 Minuten später bewertet
- 4) Filme nach 16 Stunden angeschliffen und mit demselben Lack überspritzt

Beispiel 18 (Vergleichsbeispiel)

Analog der in Beispiel 17 beschriebenen Verfahrens-  
weise wird der Alkydharzlack mit einem Polyisocyanat  
versetzt. Anstelle des HDI/IPDI-Mischtrimerisats  
5 (Molverhältnis 1:1, entsprechend einem Gewichtsver-  
hältnis von 43:57) wird jedoch hier ein Trimerisat-  
gemisch aus 43 Teilen eines reinen HDI-Trimerisats  
und 57 Teilen eines reinen IPDI-Trimerisats verwen-  
det. Aufgrund der weniger gute Verdünnbarkeit der  
10 Polyisocyanat-Mischung mit Benzin im Vergleich zu der  
des Mischtrimerisats wird bereits eine trübe Lösung  
erhalten, wenn man auf den gleichen Festkörperge-  
halt wie in Beispiel 28 verdünnt. Die erhaltenen  
Filme nach Trocknung bei Raumtemperatur, bzw. bei  
15 60°C zeigen eine starke Beeinträchtigung des Glanzgrades.

Beispiel 19

Die folgende Tabelle beschreibt den Unterschied im  
Harzcharakter von "reinen" Trimerisaten, Trimerisat-  
gemischen und einem erfindungsgemäßen Mischtrimerisat:

20	<u>Polyisocyanat</u>	<u>Harzcharakter bei 23°C</u>
	HDI-Trimerisat	flüssig
	HDI/IPDI-Mischtrimerisat Gew.-verh. 43:57 nach Bei- spiel 5	zähflüssig
	HDI/IPDI-Trimerisatgemisch Gew.-verh. 43:57	fest, weich
	IPDI-Trimerisat	fest, spröde

Im folgenden wird gezeigt, wie sich diese Unterschiede im Elastizitätsverhalten von 2-Komponenten Polyurethanlacken auf Basis dieser Polyisocyanate wiederfinden.

- 5 Zu diesem Zweck wurden die vier aufgeführten Isocyanat-Typen mit einem Standard-Polyacrylatharz aus Acrylsäure, Methacrylsäureestern und Styrol, modifiziert mit einem harten Polyester (60 % in Xylol, 3,5 % OH-Gruppen bezogen auf Feststoff) kombiniert und mit
- 10 Titandioxid pigmentiert (65 % bezogen auf Gesamtbindemittel). Daraus hergestellte Filme wurden 20 Tage bei Raumtemperatur ausgehärtet. Danach wurde die Erichsen-Tiefung in mm bestimmt (Schichtdicke der Filme ca. 40  $\mu$ m).

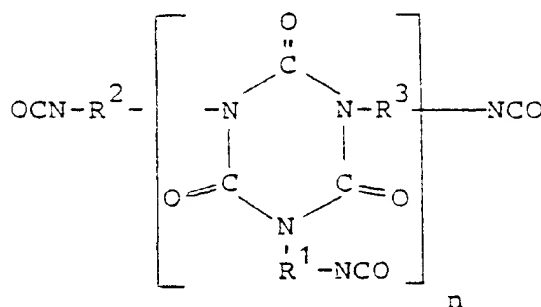
15	<u>Polyisocyanatkomponente</u>	<u>Erichsen-Tiefung (mm)</u>
	HDI-Trimerisat	7 - 9
	Mischtrimerisat	6 - 7
	Trimerisatgemisch	0,5 - 1
	IPDI-Trimerisat	0,5 - 0,8

Aufgrund des stärkeren Weichharzcharakters des Misch-  
trimerisats zeigt der daraus hergestellte Lackfilm  
eine für die Praxis ausreichend Elastizität, während  
das entsprechende Trimerisatgemisch dem Lack die  
5 Elastizität nimmt.

Le A 20 552

Patentansprüche

1. Verbindungen oder Gemische von Verbindungen der Formel



5 in welcher

$\text{R}^1, \text{R}^2$  und  $\text{R}^3$

10

15

n

für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen Hexamethylenrest oder einen Rest bedeuten, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan erhalten wird, wobei jedoch (im statistischen Mittel) mindestens 20 und höchstens 80 % der Reste  $\text{R}^1, \text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für einen Hexamethylenrest stehen, und für eine ganze oder (im statistischen Mittel) gebrochene Zahl von 1 bis 7 steht.

2. Verbindungen oder Gemische von Verbindungen der in Anspruch 1 genannten Formel und der in Anspruch 1 genannten Bedeutung von  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $n$ , dadurch gekennzeichnet, daß (im statistischen Mittel) mindestens ein Viertel und höchstens zwei Viertel der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  für einen Hexamethylenrest stehen.
3. Verbindungen oder Gemische von Verbindungen der in Anspruch 1 genannten Formel und der in Anspruch 1 genannten Bedeutung von  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $n$ , dadurch gekennzeichnet, daß (im statistischen Mittel) mindestens ein Drittel und höchstens zwei Drittel der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  für einen Hexamethylenrest stehen.
4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen oder Gemischen von Verbindungen gemäß Anspruch 1 durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen eines aus aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanaten bestehenden Diisocyanatgemischs in Gegenwart von Trimerisierung von Isocyanatgruppen beschleunigenden Katalysatoren, Abbruch der Trimerisierungsreaktion, sobald 10-60 % der ursprünglich vorliegenden Isocyanatgruppen trimerisiert sind, durch Desaktivierung des eingesetzten Katalysators durch Erhitzen des Reaktionsgemischs auf eine oberhalb der Zersetzungstemperatur des Katalysators liegende Temperatur und/oder durch Zugabe eines Kataly-



- satorengifts, gegebenenfalls anschließende Entfernung des nicht-umgesetzten Isocyanat-Überschusses durch Dünnschichtdestillation, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus Hexamethylen-diisocyanat und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan im Molverhältnis 4:1 bis 1:4 einsetzt.
- 5
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diisocyanate in einem Molverhältnis
- 10 zwischen 3:1 und 1:3 einsetzt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diisocyanate in einem Molverhältnis zwischen 2:1 und 1:2 einsetzt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator quaternäre
- 15 Ammoniumhydroxide verwendet.
8. Verfahren gemäß Anspruch 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator quaternäre Ammoniumhydroxide mit mindestens einer, am Stickstoff gebundenen Hydroxyalkylgruppe verwendet.
- 20
9. Verwendung der Verbindungen bzw. Gemische von Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 3, gegebenenfalls in mit Blockierungsmitteln für Isocyanatgruppen blockierter Form, als Isocyanatkomponente
- 25 in Polyurethanlacken.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0047452  
Nummer der Anmeldung

EP 81 10 6727.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A1 - 2 644 684</u> (VEBA-CHEMIE AG) * Ansprüche 1, 3, Seite 6 * --	1-4	C 07 D 251/34 C 08 G 18/79
D	<u>DE - A1 - 2 724 914</u> (VEBA-CHEMIE AG) * Ansprüche 1, 3, Seite 7 * --	1-4	
D	<u>DE - A1 - 2 726 749</u> (VEBA-CHEMIE AG) * Ansprüche 1, 3, Seite 7 * --	1-4	
	<u>DE - A - 2 325 826</u> (VEBA-CHEMIE AG) * Anspruch 2 * --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
	<u>GB - A - 952 931</u> (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) * Ansprüche 1, 9 * --	4	C 07 D 251/34 C 08 G 18/79
A	<u>DE - A1 - 2 901 479</u> (BAYER AG) -----		
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	11-11-1981	FROELICH	

EPA form 1503.1 08.78